

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-167479

(43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.Cl.

H05B 33/28

C23C 14/08

H01B 5/14

H01B 13/00

(21)Application number : 06-310452

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1994

(72)Inventor : ITO YUICHI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a transparent conductive film having a high surface smoothness, a low resistivity and a high light transmissivity by annealing in the oxidized ambiance in the air, or by emitting a plasma such as oxygen and argon, so as to increase the work function of the surface, after an ITO thin film is formed.

CONSTITUTION: A coning 7059 with the thickness 1.1mm, and the angle 5 in. is fixed to the center of a rotary jig, and a sputtering is carried out at the distance 17.5cm between an ITO target of the diameter 5 in. And the jig surface, so as to obtain at ITO film with the thickness 150nm. Then, the ITO film is annealed for 10min. at 300° C, and the reduced pressure condition at 27Pa. As a result, the ITO film with the light transmissivity 85% at 500nm, the visible light transmissivity 80% or more at 450 to 800nm including the substrate, the surface resistivity 27 Ω /SQUARE, and the work function 4.6eV is obtained. Furthermore, this film is annealed for 10 min. at 300° C in the air. As a result, the ITO film of a high light transmissivity and a low resistivity, with the light transmissivity 86% at 500nm, the visible light transmissivity 80% or more at 450 to 800nm including the substrate, the surface resistivity 32 Ω /SQUARE, and the work function 5.2eV, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3586906

[Date of registration] 20.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-167479

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| H 0 5 B 33/28 | | | | |
| C 2 3 C 14/08 | | D 8939-4K | | |
| H 0 1 B 5/14 | | A | | |
| 13/00 | 5 0 3 | B | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-310452

(22)出願日 平成6年(1994)12月14日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 伊藤 祐一

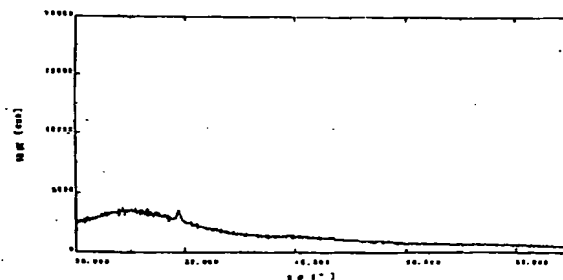
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 透明導電膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】平滑性、透明性、表面の仕事関数が高く、低抵抗な透明導電膜及びその製造方法を提供すること。

【構成】1~100℃の基板温度でX線回折的に非晶質なまたは微結晶からなる非晶質に近いITO薄膜を、減圧下または非酸化性下100~500℃でアニールした後、酸化性雰囲気下100~500℃でアニールするか、プラズマ照射するかして、表面の高低差を1~10nmにし、表面の仕事関数を5.1~6.0eVに高める。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面高低差が $1\mu\text{m}$ 平方の範囲で $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 、表面の仕事関数が $5.1\sim 6.0\text{eV}$ 、表面抵抗率が $3\sim 50\Omega/\square$ 、基板を含めた $450\sim 800\text{nm}$ における可視光透過率が $75\sim 90\%$ であることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 2】絶縁基板上に、基板温度を $0\sim 100^\circ\text{C}$ に保ち、X線回折的に非晶質なまたは微結晶からなる非晶質に近い ITO 薄膜を作製し、その後、減圧下または非酸化性雰囲気下 $100\sim 500^\circ\text{C}$ でアニールし平板状に結晶成長させ、その後、酸化性雰囲気 $100\sim 500^\circ\text{C}$ でアニールして、表面高低差を $1\mu\text{m}$ 平方の範囲で $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 、表面の仕事関数を $5.1\sim 6.0\text{eV}$ にすることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 3】絶縁基板上に、基板温度を $0\sim 100^\circ\text{C}$ に保ち、X線回折的に非晶質なまたは微結晶からなる非晶質に近い ITO 薄膜を作製し、その後、減圧下または非酸化性雰囲気下 $100\sim 500^\circ\text{C}$ でアニールし平板状に結晶成長させ、その後、プラズマ照射により、表面高低差を $1\mu\text{m}$ 平方の範囲で $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 、表面の仕事関数を 5.1eV 以上にすることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機薄膜 EL 素子等の面発光薄膜 LED に利用できる透明導電膜に関し、特に表面平滑性、光透過性が優れ、低抵抗で表面の仕事関数が高い透明導電膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ITO（インジウムと錫の複合酸化物）透明導電膜は液晶表示デバイス用として低抵抗化が要求され、そのため、膜の結晶性を向上させる目的で、基板を 200°C 以上に加熱して成膜することが多かった。

【0003】有機薄膜 EL 素子は、一般に ITO 膜や半透明金属蒸着膜からなる透明陽極上に正孔輸送層、発光層、電子注入層、金属陰極の順に形成されている。SiC 等の無機半導体からなる面発光薄膜 LED は、一般に透明陽極上に p 型半導体、i 型発光層、n 型半導体、金属陰極の順に構成されている。陽極と陰極の間隔は 100nm 程度である。発光層等は膜厚 5nm 程度に形成する場合もあり、層を乱さず形成するためには、ITO 透明陽極の凹凸が 10nm 以下、好ましくは 5nm 以下の平滑性が望まれる。また、透明陽極の凹凸が大きいと凸部にかかる電界が大きくなり、その部分で微少な放電が生じて素子を破壊し、非発光点を生じさせて素子の寿命を低下させるため、できるだけ平滑な透明陽極が望まれる。

【0004】しかし、例えばスパッタリングによる成膜中に基板加熱を行うと、 120nm 程度の膜厚に成膜し

た場合においても結晶成長により $20\sim 30\text{nm}$ の凹凸が表面に生じ、平滑性が損なわれる問題があった。これは、電子ビーム蒸着等の他の成膜方法においても同様である。

【0005】また、市販の ITO 膜や、基板加熱し $100\sim 150\text{nm}$ 程度の厚さで $30\Omega/\square$ 以下の低抵抗に成膜した ITO 膜の仕事関数は $4.6\sim 4.8\text{eV}$ （理研計器（株）製：「表面分析装置 AC-1」で光量約 800nW で測定）であり、金属材料で最も仕事関数が高い白金蒸着膜においても仕事関数 4.9eV （理研計器（株）製：「表面分析装置 AC-1」で光量 15nW で測定）である。透明陽極から発光層への正孔注入効率をより上げるためには、発光層材料の値（良く用いられる Al オキシニル錯体では 5.8eV 程度）に近い 5eV 以上の仕事関数を持つ材料が望まれている。

【0006】その他、液晶ディスプレイで用いられる ITO と同様に、場所による発光の不均一をできるだけ少なくするため低抵抗で、発光の外部取り出し効率を高めるため光透過率が高いことが要求される。

【0007】低抵抗の ITO 透明導電膜を得るためには、結晶性を良くし、膜中の電子の散乱を防ぐと共に、酸素空孔や錫に起因するキャリア電子の密度を増やす必要がある。しかし、結晶性を良くするために基板加熱を行ったり、高い入射エネルギーの粒子を用いて成膜すると、基板上に付着した粒子が安定な場所まで移動しやすくなる結果、大きな結晶粒が成長し表面の平滑性が悪化する。

【0008】また、膜中の酸素空孔を増やしキャリア密度を増やそうとすると、電子の散乱中心も増え電子の移動度は減少するため、成膜中の酸素分圧を変化させると、適当な酸素分圧において膜の抵抗は極大となる。さらに、膜の透過率は酸素空孔が増えると低級酸化物が膜中に増え悪化する。

【0009】このことより、成膜中およびアニール中の酸素分圧、成膜粒子のエネルギーをコントロールすることで、低抵抗で平滑で透明な透明導電膜を得られると考えられた。しかし、空气中でアニールした後に最も低抵抗となる酸素分圧で ITO を成膜した場合には、アニール後でも低級酸化物が膜中に残り透明性が低くなる問題がある。逆に、酸素分圧を高めにして成膜すると空气中でアニール後には酸素過剰となりキャリア密度が低下し高抵抗となる問題があった。

【0010】そこで、成膜プロセス後のアニールにより最も低抵抗となる成膜プロセス中の成膜装置内の酸素分圧より 2 割程高めの酸素分圧で成膜した後、不活性ガス、窒素ガス、水素ガス等の非酸化性雰囲気や減圧雰囲気アニールし、結晶成長させる事により低抵抗化を行った。しかし、このままでは、仕事関数が大きくなりな

【0011】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、表面平滑性に優れ、かつ表面の仕事関数が高い値を持ち、表面抵抗率が低く、基板を含めた450～800nmにおける可視光線透過率が高い透明導電膜及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明はこの課題を解決するため、絶縁基板上に、基板温度を0～100℃に保ち、X線回折的に非晶質なまたは微結晶からなる非晶質に近いITO薄膜を作製し、その後、減圧下または非酸化性雰囲気下100～500℃でアニールし平板状に結晶成長させ、その後、酸化性雰囲気100～500℃でアニールするかまたはプラズマ照射により、表面高低差が1μm平方の範囲で1nm～10nm、表面の仕事関数が5.1～6.0eV、表面抵抗率が3～50Ω/□、基板を含めた450～800nmにおける可視光線透過率が75～90%である透明導電膜を提供する。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、基板加熱をせずにX線回折的に非晶質な微粒子を基板上に成膜した後、100～500℃の温度、好ましくは200～400℃の温度で結晶化させると、微粒子が平面方向に焼結しモザイク状に結晶成長するため、原子間力顕微鏡で測定した凹凸が3nm以下の極めて平滑な表面が得られることを見だし、さらに、空気中等の酸化性雰囲気100℃～500℃でアニールするか、または酸素やアルゴン等のプラズマを照射することにより、4.6～4.8eVであった仕事関数が5.1eV以上になることを見いだした。

【0014】本発明におけるX線回折的に非晶質な微粒子を基板上に成膜する方法としては、スパッタ法、電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法等がある。

【0015】

【作用】本発明では、成膜後、空気中等の酸化性雰囲気下でアニール、または、酸素やアルゴン等のプラズマを照射することにより表面の仕事関数を5.1eV以上に大きくすることを行った。この際、膜の内部はすでに結晶化し緻密になっているため、酸素がほとんど入り込まず、抵抗率が大きく増大することは無い。

【0016】また、本発明の方法により、従来の5.1eV以上の高仕事関数ではないが低抵抗、高透過率のITO膜が得られる条件で成膜し下地とした上に、本発明の製造方法による高仕事関数が得られる条件または材料で成膜し、多層構造の透明電極とすることも可能である。

【0017】例えば、蒸着またはスパッタ等の方法で基板温度100℃以下でITOを非晶質に成膜した後、非酸化性雰囲気や減圧雰囲気下でアニールし結晶成長して得た表面の高低差が1μm四方の範囲で10nm以下、かつ、表面抵抗率40Ω/□以下、基板を含めた450～

800nmにおける可視光線透過率が80%以上であるITO膜を下地とし、その上に5.1eV以上の仕事関数の透明導電層を積層し2層構造の透明電極とする。

【0018】上層に用いる5.1eV以上の仕事関数の透明導電層は、下地と同じ成膜装置を用いて高仕事関数のITOを成膜する場合には、下地の低抵抗を優先して成膜したITO膜の成膜条件よりも高い酸素分圧（本発明の実施例の場合、2倍程度だが、用いる装置にもよるので特に限定せず）で、基板温度室温で100nm以下、好ましくは5～20nmの厚さに成膜した後、空気中等の酸化性雰囲気下でアニール、または酸素やアルゴン等のプラズマを照射することで成膜される。

【0019】ITO以外の5.1eV以上の仕事関数を持つ物質を上層に用いる場合には、例えばアモルファスシリコンカーバイト、セレン等のカルコゲナイト族の単体および化合物等の非晶質半導体等を20nm程度以下の厚さで下地ITO上に成膜する。

【0020】得られたITO膜を湿式のエッチングでパターンニングする場合は、成膜後に行うアニール前後のどちらでも行うことができるが、アニールによる結晶化により膜が安定化する前に行うと、より速くエッチングを行うことができる。

【0021】また、より低抵抗な透明導電膜とするため、透光性金属薄膜層をITO膜の層と重ねて設けることもできる。

【0022】透光性金属薄膜層は、厚さは20nm以下、好ましくは5～10nm程度の金属層を、蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、または湿式メッキなどの方法により成膜する。

【0023】金属材料としては、銅、銀、錫、ニッケル、プラチナ、パラジウム、クロム等の金属単体または合金を用いることができるが、上記例に特に限定されるわけでもない。

【0024】

【実施例】以下、RFマグネトロンスパッタリングにより行った場合の本発明の実施例について説明する。

【0025】＜実施例1＞スパッタリング装置は徳田製作所（株）製：「TOKUDA CFS-10EP-70」を用い、基板はダウ・コーニング（株）製：「コーニング7059（厚さ1.1mm、5インチ角）」を回転式ジグの中心に固定し、直径5インチのITOターゲット（酸化錫10wt%）とジグ面との距離を17.5cmとした。スパッタリングはアルゴン/酸素=340/1の流量比（圧力0.31Pa）でRF出力300Wで基板温度は室温で30分間行った。その結果、500nmでの光透過率71%、表面抵抗75Ω/□、仕事関数4.6eV、膜厚150nmのITO膜が得られた。膜の表面のSEM写真を図1に、X線回折図を図2に示すが、平滑な微結晶からなるほとんど非晶質に近い膜であることが分かる。

5

【0026】つぎに、このITO膜を300℃、27Paの減圧下で10分間アニールすると、500nmでの光透過率85%、基板を含めた450~800nmにおける可視光線透過率が80%以上であり、表面抵抗率27Ω/□、仕事関数4.6eVのITO膜となった。SEM写真を図3に、X線回折図を図4の示すが、平板状に結晶成長していることが分かる。

【0027】さらに、このITO膜を空気中で300℃、10分間アニールすると、500nmでの光透過率86%、基板を含めた450~800nmにおける可視光線透過率が80%以上であり、表面抵抗率32Ω/□、仕事関数5.2eVの高光透過率、低抵抗のITO膜となった。セイコー電子工業(株)製「SPM3700」原子間力顕微鏡で1μm四方の表面の凹凸を測定したところ、最大3nm以下の高平滑面であった。SEM写真を図5に示すが、平板状に結晶成長していることが分かる。

【0028】<実施例2>実施例1で空気中で300℃、10分間アニールする前のITO膜を、圧力27PaでRF100Wの出力のアルゴンプラズマを15分間さらした。表面の仕事関数は5.2eVとなった。

【0029】<実施例3>実施例1で空気中で300℃、10分間アニールする前のITO膜を、圧力27PaでRF100Wの出力の酸素プラズマを15分間さらした。表面の仕事関数は5.2eVとなった。

【0030】<比較例1>実施例1で300℃、27Paの減圧下で10分間アニールする前のITO膜を、空气中、300℃で10分間アニールすると、500nmでの光透過率85%、基板を含めた450~800nmにおける可視光線透過率が80%以上であり、仕事関数5.2eV、SEM写真図6に示すように平板状に結晶成長し、平滑な面が得られたが、表面抵抗率100Ω/□の高抵抗なITO膜となった。

【0031】<比較例2>実施例1と同じ装置を用いて、同じ基板上にアルゴン/酸素流量比を425/1(圧力0.31Pa)としてスパッタを行った。その結果、500nmでの光透過率49%、表面抵抗率214Ω/□、仕事関数4.7eV、の低光透過率の非晶質ITO膜が得られた。さらに、このITO膜を空気中で250℃、1時間アニールしたが、500nmでの光透過率68%、表面抵抗率16Ω/□、仕事関数5.0eVの低抵抗だが、低光透過率のITO膜となった。

【0032】<実施例4>実施例1において、空気中で300℃、10分間アニールし表面を高仕事関数化する

6

代わりに、以下に示すように高仕事関数のITOを数10nm以下の厚さで積層する。実施例1の300℃、27Paの減圧下で10分間アニールしたITO膜上に、実施例1と同じ装置を用いて、アルゴン/酸素流量比を170/1(圧力0.31Pa)、RF出力300W、基板温度室温で3分間スパッタを行い膜厚15nmの非晶質ITO膜を堆積する。さらに、このITO膜を空气中で250℃、1時間アニールし結晶化すると、500nmでの光透過率85%、基板を含めた450~800nmにおける可視光線透過率が80%以上であり、表面抵抗率33Ω/□、仕事関数5.5eVの高光透過率、高仕事関数で、原子間力顕微鏡で計った表面の高低差が1μm四方の範囲で10nm以下の平滑なITO膜が得られる。

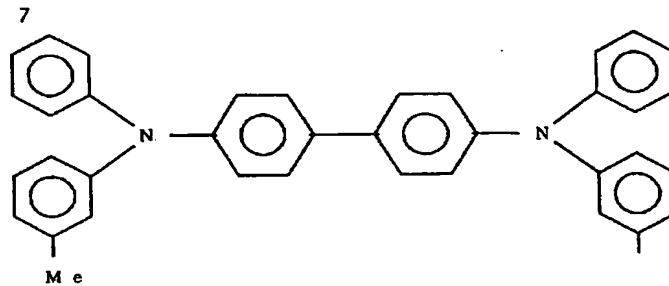
【0033】<比較例3>実施例1と同じ装置で、基板温度200℃、アルゴン/酸素=340/1の流量比(圧力0.31Pa)、RF出力300Wで30分間スパッタリングしITOの成膜を行った。その結果、500nmでの光透過率88%、基板を含めた450~800nmにおける可視光線透過率が75%以上であり、表面抵抗16Ω/□、仕事関数4.7eV、膜厚150nmのITO膜が得られた。膜の表面のSEM写真を図7に示す。低抵抗で光透過率が高いが、結晶成長し表面の凹凸が激しい。

【0034】<実施例5>実施例1で空気中で300℃、10分間アニールする前のITO膜上に、シラン、エタン、ジボラン、水素ガスを原料とし、ガスの原子比がSi:C:B:H=10:20:0.8:442となるように混合し、基板温度160℃、圧力0.15Torr、RF出力20Wの条件でプラズマCVD法を行いp型アモルファスシリコンカーバイトを15nm堆積し、2層構造の透明導電膜を作製した。その結果、500nmでの光透過率85%、基板を含めた450~800nmにおける可視光線透過率が7.5%以上であり、表面抵抗率27Ω/□、仕事関数5.2eV(測定光量1nW)の高光透過率、高仕事関数で、原子間力顕微鏡で計った表面の高低差が1μm四方の範囲で10nm以下の平滑な透明導電膜が得られた。

【0035】<実施例6>実施例2で作製したITO膜を透明陽極とし、その上に順に、第一正孔輸送層として銅フタロシアニンを約15nm蒸着し、第2正孔輸送層として

【0036】

【化1】



【0037】を48nmスピンコートし、さらに第3正孔輸送層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-パラートリル-ベンジジンを5nm蒸着し、発光層としてキナクリドンに約0.5%添加したAlオキシシラン錯体を5nm蒸着し、電子輸送層としてAlオキシシラン錯体のみを45nm蒸着し、陰極としてAlLi合金を27nm共蒸着した後、Alのみを180nm積層（発光部面積8mm²）し、封止層としてGeO₂を素子上全面に蒸着した後カバーガラスを感光性樹脂で接着した。この素子を10mA/cm²で駆動すると、初期輝度587cd/m²（8.6V）、千時間後でも184cd/m²（11.2V）と従来になく高輝度を保ち、目視観察で非発光点の発生が無く安定な発光をした。

【0038】

【発明の効果】以上により明らかなように、本発明の製造方法により、表面平滑性が高く、低抵抗率で光透過率が高い透明導電膜が得ることが可能となった。この透明*

*導電膜を有機薄膜EL素子等の面発光薄膜LED素子の透明陽極に用いると、素子の長寿命化に大きな効果があるものとなる。

【0039】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、基板温度室温で成膜した非晶質なITO膜の表面SEM写真である。

【図2】図1と同じ試料のX線回折の図である。

【図3】図1の試料を減圧下アニールした実施例2の試料表面のSEM写真である。

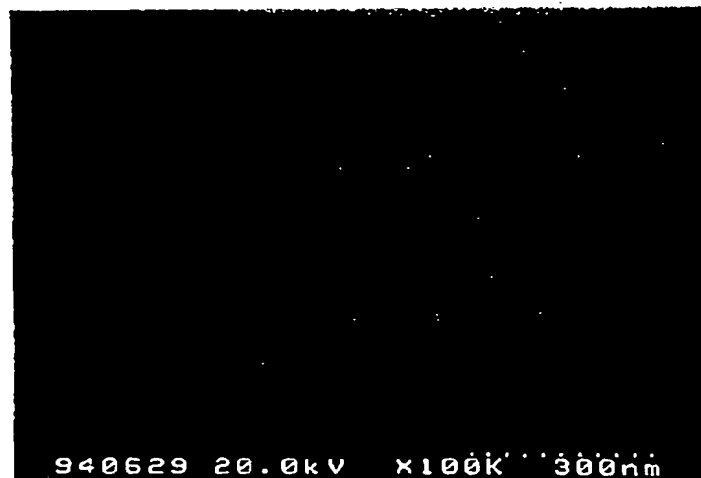
【図4】図3と同じ試料のX線回折の図である。

【図5】図3の試料を空气中でアニールした実施例3の試料の表面のSEM写真である。

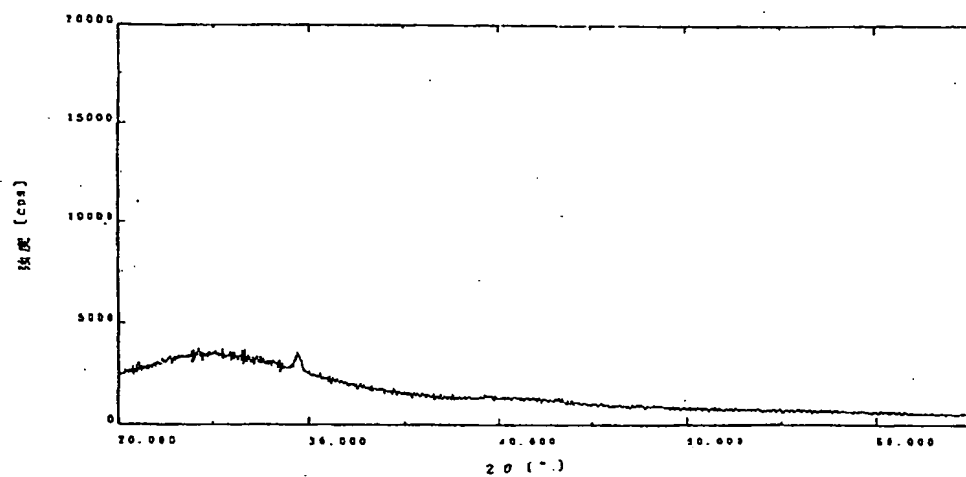
【図6】図1の試料を空气中でアニールした実施例2の試料の表面のSEM写真である。

【図7】比較例3の試料表面のSEM写真である。

【図1】



【図2】



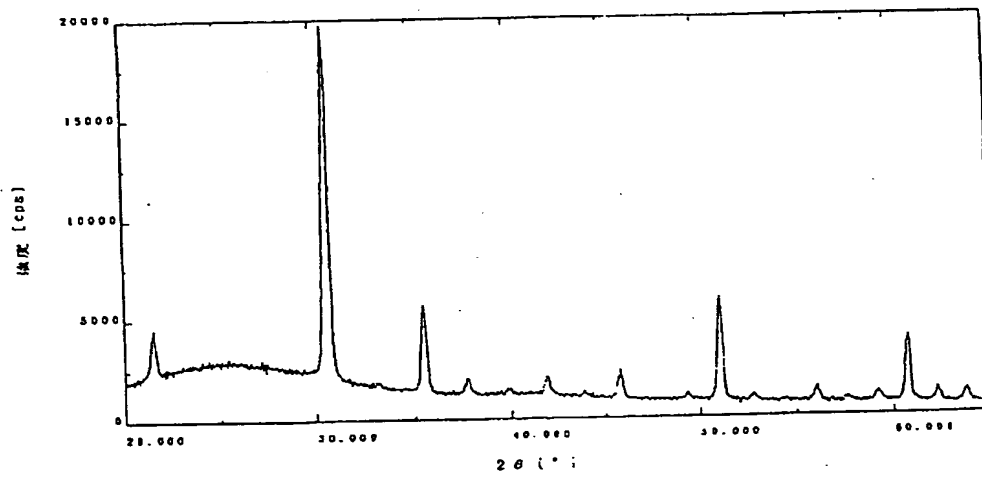
【図3】



(7)

特開平8-167479

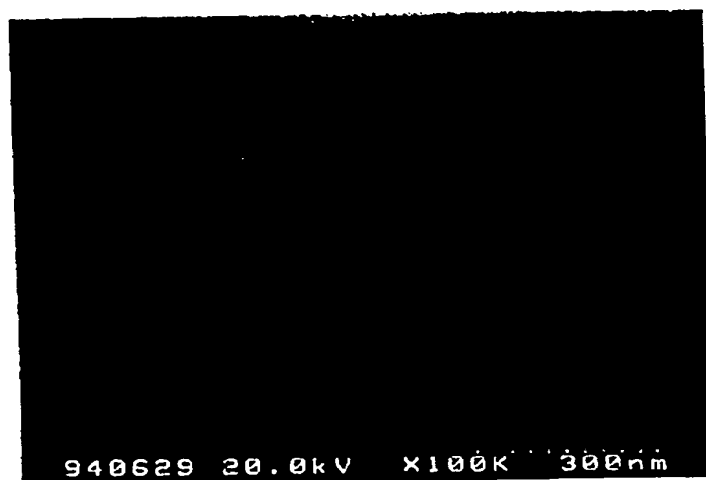
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

